

Studies on oligomerization of isopropenyl monomers and related reactions of resulting telomers

著者	Kimura Takao
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(B), no. 539, 1989. 10. 31
発行年	1989
URL	http://hdl.handle.net/2241/5017

氏 名 (本 籍)	木 村 隆 夫 (栃 木 県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 乙 第 539 号
学位授与年月日	平成元年10月31日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Studies on Oligomerization of Isopropenyl Monomers and Related Reactions of Resulting Telomers (イソプロペニルモノマー類のオリゴメリゼーションと生成テロマーの関連反応に関する研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己
副 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 柿 沢 寛
副 査	筑波大学教授 理学博士 古 川 尚 道
副 査	筑波大学助教授 理学博士 桜 木 宏 親

論 文 の 要 旨

機能性を有する高分子材料を開発する場合、その分子設計は非常に重要である。特に医用高分子のように生体適合性が要求される高分子材料では親水性ポリマーと疎水性ポリマーによるグラフト化あるいはブロック化が一般に志向されている。したがって、構造を規制した反応性ポリマーすなわちマクロモノマーの合成は新しい機能性高分子材料を開発する上で重要な鍵を握っており、ポリマーに比べて重合度の低いオリゴマーはその構造規制が容易であり、しかも末端官能基の高い反応性が期待できることから、好都合な原料になると考えられる。

本論文は7章より成り、上の観点から、イソプロペニルモノマー類の低重合反応すなわちオリゴメリ化の挙動を明らかにすると共に、重合度が1～3に相当するオリゴマーの構造及び反応性を系統的に調べたものである。なお、論文中、活性溶媒すなわち連鎖移動剤の分子断片を構造の両端に持つオリゴマー及びその生成反応を特にテロマー及びテロメリ化と表現し、区分して用いている。

第1章「プロモトリクロロメタンを用いて合成したメタクリン酸メチルテロマーの分離と構造」では、連鎖移動剤にプロモトリクロロメタンを用いて、メタクリン酸メチルのラジカルテロメリ化をアゾビスイソブチロニトリンを開始剤として、50～90℃で行い、重合度が1～3に相当する各生成物を分離し、ジアステレオマーとして共存する2種類の2量体テロマーおよび3種類の3量体テロマーの立体構造を明らかにした。

第2章「プロモトリクロロメタンを用いた一官能性メタクリラートのラジカルテロメリ化と生成

テロマーの関連反応」では、第1章の結果を発展させ、見かけのテロメリ化速度、重合度分布及び立体規則性など一連のテロメリ化挙動と生成するテロマーの構造及び反応性（トリエチルアミンによる脱離反応、シリカゲルによる接触反応及び熱分解反応など）に及ぼすエステル置換基の鎖長とかさ高さ、ならびに脂肪族性と芳香族性の影響を系統的に調べた。その結果、一連のメタクリル酸アルキルのテロメリ化挙動及び生成テロマーの反応性はアルキル鎖の長さよりもかさ高さに大きく依存することを示した。特に *t*-ブチル置換体及び9-フルオレニン置換体はいずれも低分子化し易く、アイソタクチシターが高く、またラクトンを生成し易い特徴を示し、他方、一連のアリール置換体はアルキル置換体に比べて概してテロメリ化速度が低く、ラクトンを生成しにくい傾向を示した。また、2量体以上のテロマーの特徴的な反応であるラクトン化の機構を明らかにした。

第3章「プロモトリクロロメタンを用いた二官能性メタクリラートのラジカルテロメリ化と生成テロマーの関連反応」では、二官能性モノマーであるメタクリル酸-ビニル及び-アリのラジカルテロメリ化では、イソプロペニン基及びビニル基の両方にプロモトリクロロメタンが付加しテロマーが生成することを示した。付加反応はビニル基よりもイソプロペニル基に優先して起こり、イソプロペニル基同士の連鎖を形成し易く、最終的にモノマーとプロモトリクロロメタンの $n : (n + 1)$ -付加体に変化した。

第4章「プロモトリクロロメタンを用いたメタクリルアミドのラジカルテロメリ化」では、1量体テロマーを除いて、2量体以上の成長ラジカルからは環状オリゴマーであるラクタムが選択的に生成し、環化オリゴメリ化が起こり易いことを明らかにした。

第5章「2-プロモ-4, 4, 4-トリクロロ-2-メチル酪酸メチルの光化学変換」では、前述したテロマーから有用な反応性オリゴマーを得ることを目的として、メタクリル酸メチルの1量体テロマーに高圧水銀灯を照射し、通常の付加重合では得られにくい頭-頭型に配向した光2量体がメソ体とd1体の2種類の立体異性体として生成することを示した。

第6章「プロモトリクロロメタンを用いた α -メチルスチレンのラジカルオリゴメリ化」では、従来ラジカル重合性が乏しいとされている α -メチルスチレンのラジカルオリゴメリ化をプロモトリクロロメタンの強い連鎖移動能を利用して試みた。分離できた1~3量体に相当する10種類のオリゴマーはすべて二重結合またはインダン環を有し、成長ラジカルはプロモトリクロロメタンの連鎖移動よりもモノマーに対する連鎖移動を起こし易いことを明らかにした。

第7章「クロロ酢酸類による α -メチルスチレンのカチオンオリゴメリ化」では、モノクロロ-、ジクロロ-及びトリクロロ酢酸を開始剤に用いて、 α -メチルスチレンのカチオンオリゴメリ化を検討した。その結果、成長カチオンと対イオンの相互作用はモノマーの構造や対イオンの求核性など内部因子及び反応温度や溶媒の極性など外部因子に大きく依存し、両イオンの相互作用の違いにより対イオン付加型、不飽和型または環状型のオリゴマーが生成することを示した。

審 査 の 要 旨

本論文で明らかにした、一連のオリゴメリ化と生成テロマーの関連反応に関する研究成果は、高分子化学上、貴重な知見と資料を提供する。反応で生成し分離することできたオリゴマーは適当な化学反応を末端官能基に施すことにより、付加価値の高い反応性オリゴマーに変換できる。特に重合性を示す官能基を付与したオリゴマーはプレポリマーとして利用することができ、構造規制した高分子を分子設計していく上で大いに役立つ。

よって著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。